

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THOMSON
DELPHION™

RESEARCH **PRODUCTS** **INSIDE DELPHION**

[Log Out] [Work Files] [Saved Searches] My Account | Products Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

The Delphion Integrated View

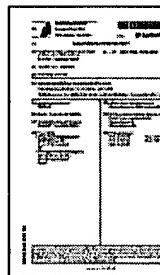
Get Now: [PDF](#) | More choices...

Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

View: Expand Details | [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent](#) Ema

- >Title: **EP0810611B1: Seltenerdmetallhaltiger Hochtemperatur-Thermistor** [German] [French]
- Derwent Title: New mixed rare earth metal oxide ceramic semiconductor - as stable single phase material for high temperature thermistor [\[Derwent Record\]](#)
- Country: EP European Patent Office (EPO)
- Kind: B1 Patent i (See also: [EP0810611A1](#))
- Inventor: Groen, Wilhelm-Albert, Dr.;
- Assignee: Philips Patentverwaltung GmbH
Koninklijke Philips Electronics N.V.
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)
- Published / Filed: 1999-10-06 / 1997-05-16
- Application Number: **EP1997000201494**
- IPC Code: **H01C 7/04; C04B 35/50;**
- ECLA Code: **H01C7/04C2;**
- Priority Number: 1996-05-31 [DE1996019621934](#)
- Abstract: [From equivalent EP0810611A1] New mixed rare earth metal oxide ceramic semiconductor A semiconductor ceramic, consisting of a rare earth metal oxide solid solution of composition (I), is new. $(\text{YaGdbSmcTbd})_2\text{O}_3$ (I), in which $a = 0$ to 0.995 , $b = 0$ to 0.995 , $c = 0$ to 0.995 , $d = 0.01$ to 0.995 and $a = \text{greater than } 0$, when $b = 0$, or $b = \text{greater than } 0$, when $a = 0$. Preferably, the oxide solid solution has a cubic crystalline structure of C-M₂O₃ type and may contain further doping elements selected from Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu. Also claimed is a thermistor with a semiconductor ceramic of the above composition (I).
- Attorney, Agent or Firm: Schmalz, Günther, Dipl.-Ing. et al ;
- INPADOC Legal Status: [Show legal status actions](#) Get Now: [Family Legal Status Report](#)
- Designated Country: DE FR GB
- Family: [Show known family members \(at least 8\)](#)
- Description: [Expand full description](#)

+ BEISPIEL 1
+ BEISPIEL 1
+ BEISPIEL 2
+ BEISPIEL 2



- + BEISPIEL 3
- + BEISPIEL 3
- + TESTERGEBNISSE
- + TESTERGEBNISSE
- + Temperatur-Widerstandscharakteristika
- + Temperatur-Widerstandscharakteristika
- + Alterung
- + Alterung

First Claim: 1. A thermistor comprising a semiconductor ceramic of a mixed crystal oxide composed of rare-earth metals having the composition



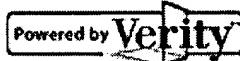
wherein

- $0 \leq a \leq 0.995$
- $0 \leq b \leq 0.995$
- $0 \leq c \leq 0.995$
- $0.01 \leq d \leq 0.995$, and
- $a > 0$ if $b = 0$, or
- $b > 0$ if $a = 0$.

[\[German\]](#) [\[French\]](#)

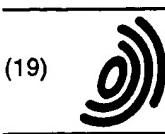
Other Abstract CHEMABS 128(05)056188W DERABS C1998-011313

Info:



this for the Gallery...

© 1997-2004 Thomson [Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 810 611 B1

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.10.1999 Patentblatt 1999/40

(51) Int Cl. 6: H01C 7/04, C04B 35/50

(21) Anmeldenummer: 97201494.8

(22) Anmeldetag: 16.05.1997

(54) Seltenerdmetallhaltiger Hochtemperatur-Thermistor

High temperature thermistor containing rare earth metals

Thermistance pour des températures élevées contenant des métaux du groupe de terres rares

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(72) Erfinder: Groen, Wilhelm-Albert, Dr.
Röntgenstrasse 24, 22335 Hamburg (DE)

(30) Priorität: 31.05.1996 DE 19621934

(74) Vertreter: Schmalz, Günther, Dipl.-Ing. et al
Philips Patentverwaltung GmbH,
Röntgenstrasse 24
22335 Hamburg (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.12.1997 Patentblatt 1997/49

(56) Entgegenhaltungen:
FR-A- 2 234 639 FR-A- 2 309 961
FR-A- 2 309 962 FR-A- 2 309 963
US-A- 4 126 583

(73) Patentinhaber:
• Philips Patentverwaltung GmbH
22335 Hamburg (DE)
Benannte Vertragsstaaten:
DE
• Koninklijke Philips Electronics N.V.
5621 BA Eindhoven (NL)
Benannte Vertragsstaaten:
FR GB

EP 0 810 611 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalloxide und einen Hochtemperatur-Thermistor mit einer derartigen Keramik, insbesondere einen Thermistor, der über den gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1100°C eingesetzt werden kann.
- [0002] Thermistoren für hohe Temperaturen haben in den letzten Jahren durch neue Anwendungsgebiete im Immisionsschutz an Bedeutung gewonnen. Sie werden beispielsweise als Temperatursensor für industrielle Abgastemperaturmessungen oder zur Temperatursteuerung und Übertemperatursicherung für die katalytische Abgasverbrennung in Autos verwendet. Die typischen Anwendungstemperaturen in Autos liegen zwischen 600°C und 1100°C, erst bei diesen erhöhten Temperaturen arbeitet die katalytische Abgasverbrennung optimal. Thermistoren aus oxidischer Halbleiterkeramik bieten gegenüber Thermoelementen in diesem Temperaturbereich den Vorteil, daß sie ein wesentlich größeres Ausgangssignal haben, so daß zur Signalverarbeitung eine einfachere Schaltungstechnik ausreicht.
- [0003] Thermistoren werden auch als NTC-Widerstände bezeichnet, weil ihr Widerstand einen negativen Temperaturkoeffizienten (NTC) aufweist. Der spezifische elektrische Widerstand der NTC-Widerstände nimmt mit erhöhter Temperatur annähernd exponentiell ab gemäß der Gleichung $\rho = \rho_0 \exp B (1/T - 1/T_0)$, wobei ρ und ρ_0 die jeweiligen spezifischen Widerstände bei den absoluten Temperaturen T und T_0 sind, B ein thermische Konstante und T die Temperatur in Kelvin ist. Für einen Thermistor ist es besonders günstig, wenn die Widerstands-Temperatur-Kennlinie möglichst steil ist. Diese Steilheit wird durch die Konstante B bestimmt.
- [0004] Bekannte technische Lösungen für Thermistoren gehen von oxidischen Halbleiterkeramiken aus, die auf oxidischen Verbindungen der Übergangsmetallen vom Spinell- oder Perowskit-Typ basieren. Vielfach gelangen Mehrphasensysteme zur Anwendung, bei denen das Basismaterial durch weitere Komponenten modifiziert wird. Heutige NTC-Bauelemente bestehen fast ausschließlich aus Mischkristallen mit Spinellstruktur, die sich aus 2 bis 4 Kationen der Gruppe Mn, Ni, Co, Fe, Cu und Ti zusammensetzen. Für solche mehrphasigen Systeme wird der Nennwiderstand R_{25} und die für die Temperaturempfindlichkeit maßgebliche B -Konstante durch eine entsprechende Reaktionsführung bei der Herstellung auf variable Werte eingestellt, so daß bei einem gegebenen Versatz die Produktion eines bestimmten Sortiments von Thermistoren möglich ist. Diese Verfahrensweise schließt im allgemeinen eine beträchtliche Streubreite der Daten der Einzelexemplare und von Charge zu Charge ein, da die den Thermistor kennzeichnenden elektrischen Parameter je nach dem erreichten Strukturgefüge der Keramik verschiedene Werte einnehmen. Ein hinreichend eng toleriertes Sortiment von langzeitstabilen Thermistoren verlangt daher verschiedene Formen thermischer und elektrischer Nachbehandlung sowie Sortieren und Vereinzeln als gesonderte Arbeitsschritte.
- [0005] Die Fertigungsstreuung von NTC-Thermistoren ist durchaus kritisch, weil der Kontaminationsgehalt im Sinterwerkstoff schwer kontrollierbar ist. Außerdem können sich die bei der Herstellung bildenden keramischen Verbindungen und deren Kristallstrukturen mit der Zeit verändern, besonders bei hohen Temperaturen. Bei hohen Temperaturen kann auch eine langsame Reaktion mit dem Sauerstoff in der Atmosphäre stattfinden, die eine permanente Änderung des Widerstandswertes und der Temperaturcharakteristik verursacht.
- [0006] Daher sind Mischkristalloxide vom Spinell- oder Perowskityp nur bis etwa 500°C einsatzfähig. Bei höheren Temperaturen ist ihre Langzeitstabilität zu gering und außerdem ihr spezifischer Widerstand für viele Anwendungsgebiete zu klein.
- [0007] Aus A.J. Moulson und J.M. Herbert, "Electroceramics", Chapman and Hall, London, S.141 (1990) ist es bereits bekannt, für Thermistoren für sehr hohe Temperaturen Mischungen von Seltenerdmetalloxiden, d.h. eine Mischung aus 70 cat. % Sm und 30 cat% Tb zu verwenden. Diese Mischung kann bis zu Temperaturen von 1000°C eingesetzt werden, weil sie keine Tendenz zeigt, mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu reagieren.
- [0008] Bei sehr hohen Temperaturen oberhalb 1000°C treten jedoch auch bei diesem Hochtemperaturthermistormaterial Instabilitäten im Widerstandswert auf.
- [0009] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Hochtemperaturthermistor zu schaffen, der enge Toleranzen aufweist und auch bei sehr hohen Temperaturen langzeitstabil ist.
- [0010] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem man einen Thermistor mit einer Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalle der Zusammensetzung $[Y_aGd_bSm_cTb_d]_2O_3$ mit $0 \leq a \leq 0,995; 0 \leq b \leq 0,995; 0 \leq c \leq 0,995; 0,01 \leq d \leq 0,995$ und $a > 0$, wenn $b = 0$ oder $b > 0$, wenn $a = 0$ zur Verfügung stellt. Ein derartiger Thermistor ist als Temperatursensor für Temperaturen bis 1100°C geeignet. Er zeichnet sich durch eine besondere Stabilität bei sehr hohen Betriebstemperaturen oberhalb von 1000°C aus. Er eignet sich daher besonders als Sensor im Heißbereich der katalytischen Abgasreinigung oder zur Temperaturregelung für die Motorsteuerung.
- [0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, daß das Mischkristalloxid eine kubische Kristallstruktur vom $C-M_2O_3$ -Typ hat. Thermistoren mit einer Halbleiterkeramik aus derartigen Mischkristalloxiden zeichnen sich durch eine besondere Hochtemperaturstabilität aus.
- [0012] Es kann auch bevorzugt sein, daß das Mischkristalloxid als weitere Dotierungen ein Element aus der Gruppe Neodym, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium enthält.

EP 0 810 611 B1

- Es ist bevorzugt, daß $0,5 \leq a \leq 0,99$; $b = 0$, $c = 0$ und $0,01 \leq d \leq 0,5$ ist.
Es ist weiterhin bevorzugt, daß $0,65 \leq a \leq 0,75$, $b = 0$, $c = 0$, $0,25 \leq d \leq 0,35$ ist.
Es ist besonders bevorzugt, daß $a = 0$ und $0,1 \leq b \leq 0,7$, $c = 0$ und $0,3 \leq d \leq 0,9$ ist.
Es ist auch bevorzugt, daß $0 < a \leq 0,30$, $b = 0$ und $0,2 \leq c \leq 0,5$ und $0,2 \leq d \leq 0,6$ ist.

5

- [0013] Die Erfindung betrifft weiterhin eine Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Zusammensetzung $[Y_aGd_bSm_cTb_d]_2O_3$ mit $0 \leq a \leq 0,995$; $0 \leq b \leq 0,995$; $0 \leq c \leq 0,995$; $0,01 \leq d \leq 0,995$ und $a > 0$, wenn $b = 0$ oder $b > 0$, wenn $a = 0$.
Besonders bevorzugt ist eine Halbleiterkeramik, die dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischkristalloxid eine kubische Kristallstruktur vom $C\text{-}M_2O_3$ -Typ hat.

10

- [0014] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen und drei Figuren weiter erläutert.

Fig. 1: Arrhenius-Kurve für Halbleiterkeramik aus Yttrium-Terbium-Oxid-Mischkristallen

Fig. 2: Arrhenius-Kurve für Halbleiterkeramik aus Yttrium-Samarium-Terbium-Oxid-Mischkristallen

15

Fig. 3: Arrhenius-Kurve für Halbleiterkeramik aus Gadolinium-Terbium-Oxid-Mischkristallen im Vergleich mit Arrhenius-Kurven gemäß Fig. 1 und 2.

20

[0015] Die Halbleiterkeramik mit einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalle gemäß der Erfindung enthält binäre, ternäre, quaternäre usw. allgemein multiple Mischkristalloxide, deren wesentlicher Bestandteil Terbium und mindestens ein weiteres Seltenerdmetalloxid aus der Gruppe Yttrium, Samarium, Gadolinium ist; mit Ausnahme von binären Terbium-Samarium-Mischkristalloxiden. Als weitere Dotierungen kann das Mischkristalloxid noch Neodym, Europium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium oder Lutetium enthalten.

25

[0016] Durch den Terbiumanteil in der Struktur enthält die Halbleiterkeramik bewegliche Elektronen, die den wesentlichen Beitrag zu der Leitfähigkeit der Halbleiterkeramik leisten.

25

[0017] Die Zusammensetzung des Mischkristalloxides wird bevorzugt so gewählt, daß man eine Kristallstruktur vom kubischen $C\text{-}M_2O_3$ -Typ erhält. Voraussetzung hierfür ist es, daß der mittlere Ionenradius der Kationen nach den von R.D. Shannon, Acta Cryst. A32(1976) 751 angegebenen Werten kleiner als 1,06 Angström ist. Diese Halbleiterkeramiken sind monomorph, d.h. sie verändern ihre Kristallstruktur bei höheren Temperaturen nicht.

30

[0018] Mischkristalloxide der Seltenerdmetalle mit einem größeren mittleren Ionenradius, wie reines Terbiumsesquioxid, kristallisieren in dem weniger symmetrischen A- M_2O_3 -Typ oder B- M_2O_3 -Typ. Sie sind polymorph, bei mittleren und hohen Temperaturen wandelt sich ihre Kristallstruktur in den C- M_2O_3 -Typ um (vgl. A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry 4th. Edition, Clarendon Press, Oxford, S.450ff.(1975). Terbiumsesquioxid selbst wandelt sich bei etwa 1000°C in diese kubische C- M_2O_3 -Struktur um. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die im C- M_2O_3 -Typ kristallisierenden, erfindungsgemäßen Mischkristalloxide eine hervorragend verbesserte Stabilität bei sehr hohen Temperaturen haben, weil in den erfindungsgemäßen Mischkristalloxiden mit Kationen gemäß der angegebenen Definition sich die Kristallstruktur nicht bei höheren Temperaturen verändert.

35

[0019] Die Herstellung der Halbleiterkeramik erfolgt nach den üblichen keramischen Fertigungsmethoden. Als Ausgangsverbindungen werden die binären Oxide der genannten Seltenerdmetalle oder auch beispielsweise deren Oxalate, Carbonate, Hydroxide o.ä. verwendet. Die Ausgangsmischungen werden abgewogen, dann trocken oder naß gemischt und gemahlen. Daran schließt sich vorzugsweise zur besseren chemischen Homogenisierung und zur besseren Verdichtung ein Kalzinierungsprozeß bei 1000°C an. Nach einem weiteren Mahlvorgang folgt der Formgebungsprozeß zum grünen Körper durch Pressen, Folienziehen, Siebdrucken o.ä. Die geformten grünen Körper durchlaufen einen Binderausbrand und werden anschließend bei 1250°C bis 1400°C gesintert. Der Sinterprozeß ist wenig anfällig für Störungen und weder von der Gasatmosphäre oder der Abkühlkurve abhängig.

40

[0020] Die Anschlußelektroden, vorzugsweise aus Platin, können als Drahtelektroden während des Sinterns eingebrannt werden. Es kann aber auch Platinpaste im Siebdruckverfahren aufgebracht und eingebrannt werden. Möglich sind auch andere Verfahren, wie das Aufbringen in Vakuum-Aufdampftechnik.

45

[0021] Zur Prüfung der Thermistoren wurden der Widerstand und dessen Temperaturabhängigkeit im Temperaturbereich von 200°C bis 1100°C bestimmt. Weiterhin wurde die Thermobeständigkeit der Thermistoren bei hohen Temperaturen gemessen.

50

BEISPIEL 1

55

[0022] Es werden Mischkristalloxide hergestellt, die Y_2O_3 und jeweils 3, 10 und 30 at% Terbium enthalten. Die Ausgangsverbindungen Y_2O_3 und Tb_4O_7 werden im entsprechenden Mischungsverhältnis gemischt und 16 Stunden mit Zirkon-Mahlkugeln gemahlen. Dies vorgemischte Pulver wird mit einer konventionellen Bindermittelzubereitung granuliert. Aus dem Granulat werden Tabletten mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1 mm gepreßt. Diese Tabletten werden sechs Stunden bei 1350°C an der Luft gesintert. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß die so

EP 0 810 611 B1

erhaltene Halbleiterkeramik aus Mischkristalloxiden ein einphasiges Material mit C-M₂O₃ - Struktur ist. Der mittlere Ionenradius der Mischkristalloxide beträgt jeweils 1,016 Å, 1,018 Å und 1,023 Å. Die relative Dichte der Mischkristalloxide ist größer als 94 % der theoretischen Dichte.

5 BEISPIEL 2

[0023] Es werden quaternäre Mischkristalloxide von Yttriumoxid, Samariumoxid und Terbiumoxid der Zusammensetzung Y_{0,5}Sm_{0,9}Tb_{0,6}O₃ und Y_{0,5}Sm_{0,5}Tb_{1,0}O₃ nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß das Material einphasig ist und im C-M₂O₃ - Typ kristallisiert. Der mittlere Ionenradius der Mischkristalloxide beträgt jeweils 1,056 Å und 1,046 Å. Die relative Dichte ist größer als 95% der theoretischen Dichte.

10 BEISPIEL 3

[0024] Es wird ein ternäres Mischkristalloxid der Zusammensetzung Gd_{1,4}Tb_{0,6}O₃ nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt. Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen, daß das Material einphasig ist und im C-M₂O₃ - Typ kristallisiert. Der mittlere Ionenradius des Mischkristalloxides beträgt 1,054 Å. Die Dichte ist größer als 95% der theoretischen Dichte.

20 TESTERGEBNISSE

Temperatur-Widerstandscharakteristika

[0025] Zur Testung der erfindungsgemäßen Thermistoren werden deren Temperatur-Widerstandscharakteristiken gemessen.

[0026] Dazu werden Tabletten aus der erfindungsgemäßen Halbleiterkeramik zur Kontaktierung auf beiden Seiten mit Platinpaste beschichtet. Es wird der spezifische Widerstand gemessen, während die Temperatur variiert wird. Man trägt die reziproke Temperatur gegen den Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit σ auf. Man erhält so die Arrhenius-Kurve, aus deren Steigung sich der Koeffizient des Wärmewiderstandes B nach der Formel B = (lnR₁ - lnR₂)/(1/T₁ - 1/T₂) berechnet. Für Thermistoren wird gefordert, daß zwischen Temperatur und elektrischer Ausgangsgröße ein linearer Zusammenhang besteht. Für den Temperaturbereich, in dem die Arrhenius-Kurve linear oder angenähert linear ist, kann die Halbleiterkeramik als Theremistor verwendet werden.

[0027] Fig. 1 zeigt die Arrheniuskurven für drei Yttrium-Terbium-Mischkristalloxide. Die drei Kurven verlaufen im ganzen Temperaturbereich von etwa 200°C bis 1100°C angenähert linear. In diesem Temperaturbereich können die Halbleiterkeramiken als Thermistoren verwendet werden. Besonders günstige Eigenschaften haben Yttrium-Terbium-Mischkristalloxide mit einem Terbium-Gehalt von mehr als 10 at%. Sie können bis zu Temperaturen von 1100°C eingesetzt werden.

[0028] Fig. 2 zeigt die Arrhenius-Kurve für Y_{0,5}Sm_{0,9}Tb_{0,6}O₃ (untere Kurve) und Y_{0,5}Sm_{0,5}Tb_{1,0}O₃ (obere Kurve). Wegen des niedrigeren Widerstandes und der Nichtlinearität der Arrhenius-Kurven oberhalb von 600°C können diese Mischkristalloxide bei Temperaturen von 20°C bis 600°C als Sensor eingesetzt werden.

[0029] Fig. 3 zeigt die Arrheniuskurven für Gd_{1,4}Tb_{0,6}O₃ zusammen mit den Arrheniuskurven aus Fig. 1 und Fig. 2 zum Vergleich. Auch diese Material kann von Temperaturen von 200°C bis 1100°C eingesetzt werden.

[0030] In Tab. 1 sind die Werte für die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten und für die thermischen Konstanten B der Mischkristalloxide aus Ausführungsbeispiel 1 bis 3 zusammengestellt.

45

Tab. 1:

Spezifische elektrische Leitfähigkeiten und B-Konstanten					
Composition	log σ (300 °C) (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	log σ (600 °C) (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	log σ (900 °C) (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	B _{300/600} (K)	B _{600/900} (K)
97%Y ₂ O ₃ :3%Tb	-9.333	-7.386	-	7472	-
90%Y ₂ O ₃ : 10%Tb	-7.225	-5.445	-4.483	6831	7570
70%Y ₂ O ₃ : 30%Tb	-5.310	-3.553	-2.487	6743	6252

Tab. 1: (fortgesetzt)

Spezifische elektrische Leitfähigkeiten und B-Konstanten						
	Composition	log σ (300 °C) (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	log σ (600 °C) (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	log σ (900 °C) (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	B _{300/600} (K)	B _{600/900} (K)
5	70%Gd ₂ O ₃ : 30%Tb	-5.082	-3.215	-2.487	7165	5729
10	45%Sm ₂ O ₃ : 30%Tb: 25%Y	-3.771	-2.262	-	5791	-
	25%Sm ₂ O ₃ : 50%Tb: 25%Y	-2.587	-1.430	-	4440	-

15 Alterung

- [0031] Die Temperatur-Widerstands-charakteristik muß auch bei hohen Temperaturen zuverlässig reproduzierbar sein. Insbesondere für Anwendungen im Kraftfahrzeugbau soll die Abweichungen in der Temperatur Δ T bei 600°C bis 1000°C +/- 2%, i.e 20°C bei 1000°C nicht übersteigen.
- [0032] Für diese Messungen werden jeweils zwei gleiche Thermistoren ausgesucht. Jeweils ein Thermistor wird 100 h auf 1000°C erhitzt. Danach werden die Widerstands-Temperatur-Charakteristiken von beiden Thermistoren gemessen. Wenn der Widerstand als Funktion der Temperatur für beide Thermistoren aufgetragen wird, erhält man zwei parallele Kurven, die um Δt gegeneinander verschoben sind. Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 4.5 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß Mischkristalloxide auf der Basis von Yttriumoxid die besten Ergebnisse zeigten. Bei 70% at % Y₂O₃ mit 30 at% Terbiumoxid wurde keinerlei Alterungseffekt beobachtet.

Tab. 2:

Hochtemperaturzuverlässigkeit	
Composition	ΔT (°C)
70%Sm ₂ O ₃ :30%Tb	13
65%Sm ₂ O ₃ :30%Tb:5%Nd	10
90%Y ₂ O ₃ :10%Tb	4
70%Y ₂ O ₃ :30%Tb	0

Patentansprüche

- 40 1. Thermistor mit einer Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Seltenerdmetalle der Zusammensetzung



45 mit

$$\begin{aligned}0 \leq a \leq 0,995 \\ 0 \leq b \leq 0,995 \\ 0 \leq c \leq 0,995\end{aligned}$$

50 0,01 ≤ d ≤ 0,995 und
a > 0, wenn b = 0 oder
b > 0, wenn a = 0.

- 55 2. Thermistor gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischkristalloxid eine kubische Kristallstruktur vom C-M₂O₃ -Typ hat.
3. Thermistor gemäß Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischkristalloxid als weitere Dotierungen ein Element aus der Gruppe Neodym, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium enthält.

- 5 4. Thermistor gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß

10 $0,5 \leq a \leq 0,99$

$b = 0$

$c = 0$

$0,01 \leq d \leq 0,5$ ist.

- 15 5. Thermistor gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß

20 $0,65 \leq a \leq 0,75$

$b = 0$

$c = 0$

$0,25 \leq d \leq 0,35$

- 25 6. Thermistor gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß

30 $a = 0$

$0,1 \leq b \leq 0,7$

$c = 0$

$0,3 \leq d \leq 0,9$

- 35 7. Thermistor gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß

40 $0 < a \leq 0,30$

$b = 0$

$0,3 \leq c \leq 0,5$

$0,2 \leq d \leq 0,60$

- 45 8. Halbleiterkeramik aus einem Mischkristalloxid der Zusammensetzung



- 45 mit

50 $0 \leq a \leq 0,995$

$0 \leq b \leq 0,995$

$0 \leq c \leq 0,995$

$0,01 \leq d \leq 0,995$ und

$a > 0$, wenn $b = 0$ oder

$b > 0$, wenn $a = 0$.

- 55 9. Halbleiterkeramik gemäß Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischkristalloxid eine kubische Kristallstruktur vom $C-M_2O_3$ -Typ hat.

10. Halbleiterkeramik gemäß Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischkristalloxid als weitere Dotierungen ein Element aus der Gruppe Neodym, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium enthält.

5

Claims

1. A thermistor comprising a semiconductor ceramic of a mixed crystal oxide composed of rare-earth metals having the composition

10



wherein

15

$0 \leq a \leq 0.995$
 $0 \leq b \leq 0.995$
 $0 \leq c \leq 0.995$
 $0.01 \leq d \leq 0.995$, and
 20 $a > 0$ if $b = 0$, or
 $b > 0$ if $a = 0$.

20

2. A thermistor as claimed in Claim 1, characterized in that the mixed crystal oxide has a cubic crystal structure of the C-M₂O₃-type.

25

3. A thermistor as claimed in Claim 2, characterized in that the mixed crystal oxide is further doped with an element of the group formed by neodymium, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium.

30

4. A thermistor as claimed in Claim 1, characterized in that

$0.5 \leq a \leq 0.99$
 $b = 0$
 $c = 0$
 35 $0.01 \leq d \leq 0.5$.

5. A thermistor as claimed in Claim 1, characterized in that

$0.65 \leq a \leq 0.75$
 40 $b = 0$
 $c = 0$
 $0.25 \leq d \leq 0.35$.

6. A thermistor as claimed in Claim 1, characterized in that

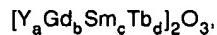
45 $a = 0$
 $0.1 \leq b \leq 0.7$
 $c = 0$
 $0.3 \leq d \leq 0.9$.

50

7. A thermistor as claimed in Claim 1, characterized in that

$0 < a \leq 0.30$
 $b = 0$
 55 $0.3 \leq c \leq 0.5$
 $0.2 \leq d \leq 0.6$.

8. A semiconductor ceramic of a mixed crystal oxide having the composition



wherein

5 $0 \leq a \leq 0,995$
 $0 \leq b \leq 0,995$
 $0 \leq c \leq 0,995$
 $0,01 \leq d \leq 0,995$, and

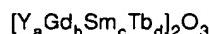
10 $a > 0$, if $b = 0$ or
 $b > 0$, if $a = 0$.

- 15 9. A semiconductor ceramic as claimed in Claim 8, characterized in that the mixed crystal oxide has a cubic crystal structure of the $C-M_2O_3$ -type.
- 10 10. A semiconductor ceramic as claimed in Claim 9, characterized in that the mixed crystal oxide is further doped with an element of the group formed by neodymium, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium and lutetium.

20

Revendications

- 25 1. Thermistance avec une céramique de type semi-conducteur composée d'un oxyde cristallin mixte des métaux de terres rares de composition :



30 avec

$0 \leq a \leq 0,995$
 $0 \leq b \leq 0,995$
 $0 \leq c \leq 0,995$
 35 $0,01 \leq d \leq 0,995$ et
 $a > 0$, si $b = 0$ ou
 $b > 0$, si $a = 0$.

- 40 2. Thermistance selon la revendication 1,
 caractérisée en ce que l'oxyde cristallin mixte a une structure cristalline cubique de type $C-M_2O_3$.
- 45 3. Thermistance selon la revendication 2,
 caractérisée en ce que l'oxyde cristallin mixte contient, comme autres dopages, un élément du groupe néodyme, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium.

50 4. Thermistance selon la revendication 1,
 caractérisée en ce que

$0,5 \leq a \leq 0,99$
 $b = 0$
 $c = 0$
 $0,01 \leq d \leq 0,5$.

- 55 5. Thermistance selon la revendication 1,
 caractérisée en ce que

0,65 ≤ a ≤ 0,75
b = 0
c = 0
0,25 ≤ d ≤ 0,35.

5

6. Thermistance selon la revendication 1,
caractérisée en ce que

10

a = 0
0,1 ≤ b ≤ 0,7
c = 0
0,3 ≤ d ≤ 0,9.

15

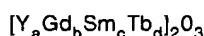
7. Thermistance selon la revendication 1,
caractérisée en ce que

20

0 < a ≤ 0,30
b = 0
0,3 ≤ c ≤ 0,5
0,2 ≤ d ≤ 0,60.

8. Céramique de type semi-conducteur à partir d'un oxyde cristallin mixte de composition

25



avec

30

0 ≤ a ≤ 0,995
0 ≤ b ≤ 0,995
0 ≤ c ≤ 0,995
0,01 ≤ d ≤ 0,995 et
a > 0, si b = 0 ou
b > 0, si a = 0.

35

9. Céramique de type semi-conducteur selon la revendication 8,
caractérisée en ce
que l'oxyde cristallin mixte présente une structure cristalline cubique de type C-M₂O₃.

40

10. Céramique de type semi-conducteur selon la revendication 9 ,
caractérisée en ce
que l'oxyde cristallin mixte contient, comme autres dopages, un élément du groupe néodyme, europium, gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium.

45

50

55

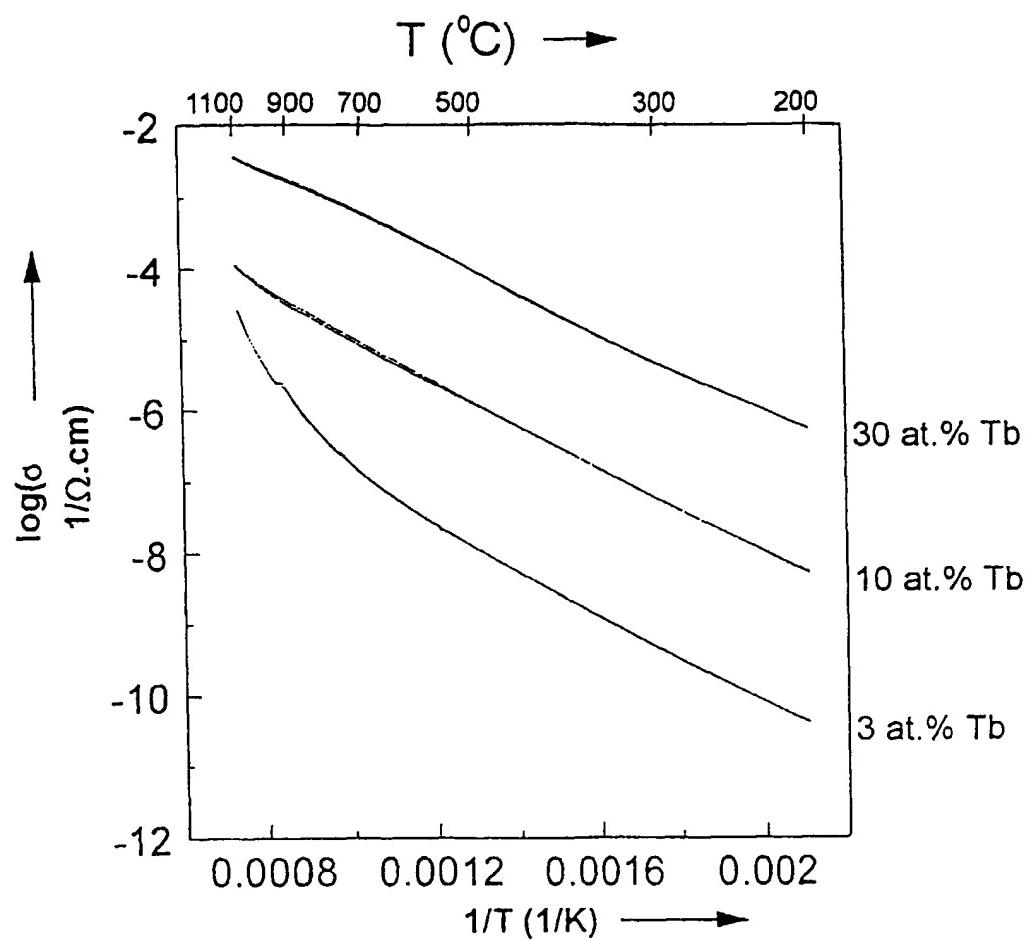


FIG. 1

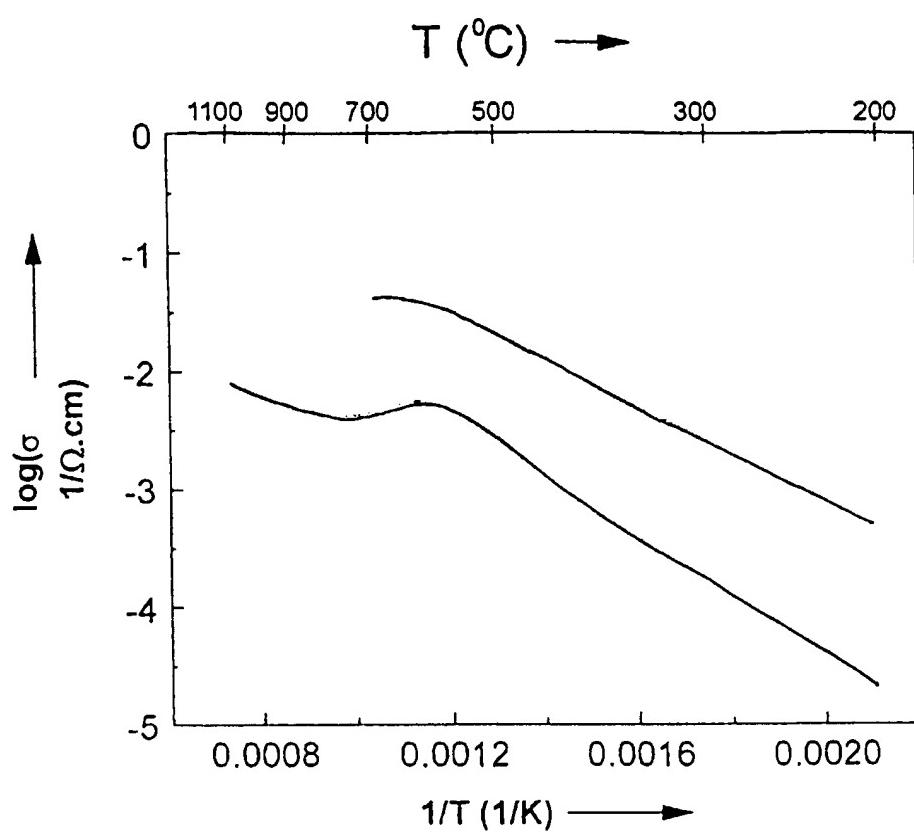


FIG. 2

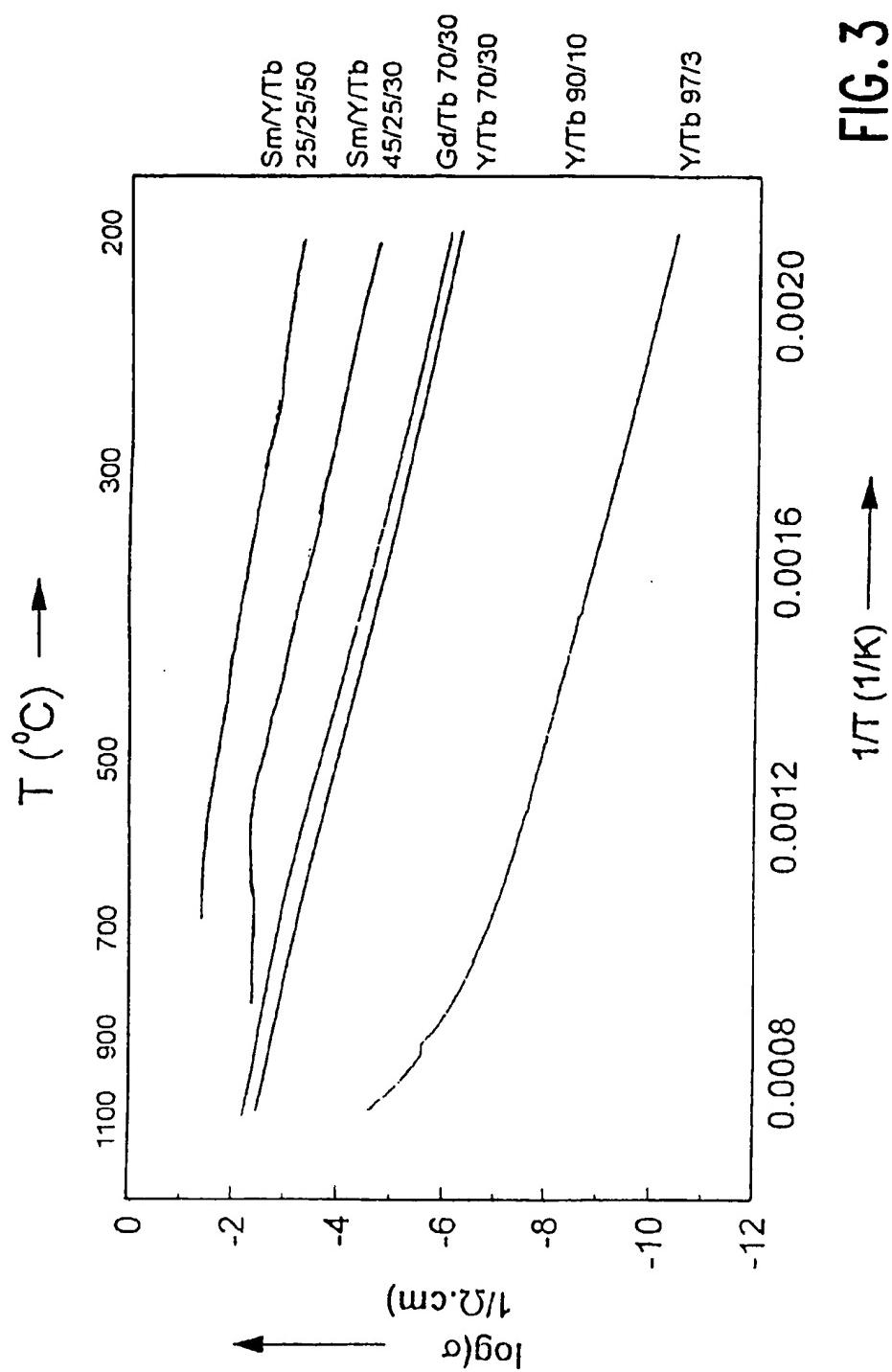


FIG. 3